

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 25 NOV. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopte : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*02

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 540 017 / 010801

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>26 DEC 2002</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0216712</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE <b>26 DEC. 2002</b> PAR L'INPI		<input checked="" type="checkbox"/> <b>NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b>  <b>CABINET PLASSERAUD 84 RUE D'AMSTERDAM 75009 PARIS</b>	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) <b>AH/EMA-BFF020290</b>			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b>		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	Date
Demande de brevet initiale		N°	Date
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b>  <b>PROCEDE DE REGENERATION D'UN BAIN D'ELECTROLYSE POUR LA FABRICATION D'UN COMPOSE I-III-VI2 EN COUCHES MINCES.</b>			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)</b>		<input checked="" type="checkbox"/> <b>Personne morale</b> <input type="checkbox"/> <b>Personne physique</b>	
Nom ou dénomination sociale		ELECTRICITE DE FRANCE, Service National	
Prénoms			
Forme juridique		Etablissement Public à caractère industriel et commercial.	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Domicile ou siège	Rue	22-30, avenue de Wagram	
	Code postal et ville	7 5 0 0 8  PARIS	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)			
<input checked="" type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page

REMISE DES PIÈCES DATE <b>26 DEC 2002</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI <b>0216712</b>	08 540 G W / 010501
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>		AH/EMA-BFF020290	
<b>6 MANDATAIRE</b> <i>(s'il y a lieu)</i>			
Nom			
Prénom			
Cabinet ou Société		CABINET PLASSERAUD	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	84 RUE D'AMSTERDAM	
	Code postal et ville	75 009 PARIS	
	Pays	FRANCE	
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01 44 63 41 11	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>			
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé	
Paiement échelonné de la redevance <i>(en deux versements)</i>		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention <i>(joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG</i>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		1 PAGE	
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Stéphane VERDURE (CPI n° 97-0901)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI M ROCHET	



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**BREVET D'INVENTION**  
**CERTIFICAT D'UTILITÉ**  
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*02

**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**

Page suite N° 1.../1...



Réserve à l'INPI	
REMISE DES PIÈCES	DATE <b>26 DEC 2002</b>
LIEU	<b>75 INPI PARIS</b>
N° D'ENREGISTREMENT	<b>0216712</b>
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 829 9 W / 160501

Vos références pour ce dossier (facultatif)		AH/EMA-BFF020290	
<input checked="" type="checkbox"/> DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE	Pays ou organisation		
	Date		N°
	Pays ou organisation		
	Date		N°
<input checked="" type="checkbox"/> DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)	Pays ou organisation		
	Date		N°
	Pays ou organisation		
	Date		N°
<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale		<input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS	
Prénoms			
Forme juridique		Etablissement Public, Scientifique et Technologique EPST	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Domicile ou siège	Rue	3, RUE MICHEL ANGE	
	Code postal et ville	17 15 17 19 14   PARIS Cedex 16	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input type="checkbox"/> Personne morale	
<input type="checkbox"/> Personne physique		<input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale			
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Domicile ou siège	Rue		
	Code postal et ville		
	Pays		
Nationalité			
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
<input checked="" type="checkbox"/> SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		Stéphane VERDURE (CPI n° 97-0901)	
		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	
		M. ROCHET	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI

Procédé de régénération d'un bain d'électrolyse pour la  
fabrication d'un composé I-III-VI<sub>2</sub> en couches minces

La présente invention concerne la fabrication de semi-  
5 conducteurs de type I-III-VI<sub>2</sub> en couches minces, notamment  
pour la conception de cellules solaires.

Les composés I-III-VI<sub>2</sub> de type CuIn<sub>x</sub>Ga<sub>(1-x)</sub>Se<sub>y</sub>S<sub>(2-y)</sub> (où x est  
sensiblement compris entre 0 et 1 et y est sensiblement  
10 compris entre 0 et 2) sont considérés comme très  
prometteurs et pourraient constituer la prochaine  
génération de cellules photovoltaïques en couches minces.  
Ces composés ont une largeur de bande interdite directe  
comprise entre 1,05 et 1,6 eV qui permet une forte  
15 absorption des radiations solaires dans le visible.

Les rendements records de conversion photovoltaïque ont  
été obtenus en préparant des couches minces par  
évaporation sur de petites surfaces. Cependant  
20 l'évaporation est difficile à adapter à l'échelle  
industrielle en raison de problèmes de non-uniformité et  
de faible utilisation des matières premières. La  
pulvérisation cathodique (méthode dite de "sputtering")  
est mieux adaptée aux grandes surfaces mais elle nécessite  
25 des équipements sous vide et des cibles de précurseurs  
très coûteux.

Il existe donc un réel besoin pour des techniques  
alternatives à faible coût et à pression atmosphérique. La  
30 technique de dépôt de couches minces par électrochimie, en  
particulier par électrolyse, se présente comme une

alternative très séduisante. Les avantages de cette technique de dépôt sont nombreux et notamment les suivants :

- 5 - dépôt à température et pression ambiantes dans un bain d'électrolyse,
- possibilité de traiter de grandes surfaces avec une bonne uniformité,
- facilité de mise en œuvre,
- 10 - faible coût d'installation et des matières premières (pas de mise en forme particulière, taux d'utilisation élevé des matières), et
- grande variété des formes possibles de dépôt, due à la nature localisée du dépôt sur le substrat.

15 Malgré de nombreuses recherches dans cette voie, les difficultés rencontrées ont porté sur le contrôle de la qualité des précurseurs électrodéposés (composition et morphologie) et sur l'efficacité du bain d'électrolyse après plusieurs dépôts successifs.

20 Un but de la présente invention est de proposer un procédé de fabrication de couches minces d'un composé I-III-VI<sub>y</sub> (où y est voisin de 2) par électrolyse, qui assure la stabilisation et la reproductibilité des conditions de  
25 dépôt.

Un but sous-jacent est de pouvoir effectuer sur de grandes surfaces un nombre important de dépôts successifs de couches minces ayant la morphologie et la composition  
30 souhaitées.

Un autre but de la présente invention est de proposer un procédé de fabrication de couches minces du composé I-III-VI<sub>y</sub>, qui assure une durée de vie satisfaisante du bain d'électrolyse, ainsi qu'une régénération efficace des  
5 matières premières consommées pendant l'électrolyse.

Un autre but de la présente invention est de proposer un procédé de fabrication de couches minces du composé I-III-VI<sub>y</sub>, qui assure une régénération des matières premières  
10 consommées pendant l'électrolyse, sans pour autant déséquilibrer la composition du bain d'électrolyse et réduire alors sa durée de vie.

Elle propose à cet effet un procédé de fabrication d'un  
15 composé I-III-VI<sub>y</sub> en couches minces par électrochimie, où y est voisin de 2 et VI est un élément comprenant du sélénium, du type comprenant les étapes suivantes :

- a) prévoir un bain d'électrolyse comprenant du sélénium actif, de degré d'oxydation IV, ainsi qu'au moins deux  
20 électrodes, et
- b) appliquer une différence de potentiel entre les deux électrodes pour favoriser sensiblement une migration du sélénium actif vers l'une des électrodes et amorcer ainsi la formation d'au moins une couche mince de I-III-VI<sub>y</sub>.

25 Le procédé au sens de l'invention comporte en outre une étape c) de régénération du sélénium sous forme active dans ledit bain, pour augmenter une durée de vie dudit bain d'électrolyse.

Ainsi, au sens de la présente invention, on commence par régénérer le bain en sélénium actif avant de le régénérer en élément I (tel que le cuivre) et/ou en élément III (tel que l'indium ou le gallium). En effet, il a été constaté qu'une faible ré-introduction de sélénium actif dans le bain (préférentiellement, un excès d'environ 20% en concentration molaire par rapport à la quantité de sélénium normalement ajoutée) permettait d'obtenir à nouveau sensiblement un même nombre et de mêmes volumes de couches minces que celles obtenues à l'issue de l'étape b).

Avantageusement, à l'issue de l'étape c), on forme au moins une nouvelle couche mince de I-III-VI<sub>y</sub>.

Ainsi, dans une première réalisation, à l'étape c), on rajoute du sélénium dans le bain pour former un excès de sélénium actif dans le bain.

Dans une autre réalisation, variante ou complémentaire de la première réalisation précitée, à l'étape c), on introduit dans le bain un oxydant du sélénium, pour régénérer du sélénium sous forme active.

Habituellement, le bain d'électrolyse, lorsqu'il vieillit au cours du dépôt, présente des colloïdes de sélénium. Ce sélénium sous forme de colloïdes est de degré d'oxydation 0 et, dans le contexte de la présente invention, n'est pas susceptible de se combiner aux éléments I et III.



Avantageusement, si le bain comprend du sélénium sous forme de colloïdes à l'étape b), l'oxydant précité est capable de régénérer le sélénium sous forme de colloïdes, en sélénium sous forme active.

5

Ainsi, on comprendra que l'on entend par "sélénium sous forme active" du sélénium au degré d'oxydation IV, susceptible d'être réduit à l'électrode sous forme ionique  $\text{Se}^{2-}$  et de se combiner naturellement aux éléments I et III pour former les couches minces de I-III- $\text{VI}_y$ , et se distinguant du sélénium de degré d'oxydation 0, par exemple sous forme de colloïdes dans la solution du bain, qui ne se combine pas aux éléments I et III.

10

Dans une réalisation particulièrement avantageuse, ledit oxydant est de l'eau oxygénée, de préférence en concentration dans le bain d'un ordre de grandeur correspondant sensiblement à au moins cinq fois la concentration initiale en sélénium dans le bain.

20

L'ajout d'eau oxygénée dans le bain permet alors de régénérer le bain d'électrolyse à très faible coût. De plus, cette régénération s'effectue sans pollution du bain puisqu'un simple dégazage permet de retrouver la constitution initiale du bain.

25

Dans cette optique où l'on régénère le bain d'électrolyse en limitant sa pollution par les additifs régénérant, on prévoit avantageusement une étape ultérieure à l'étape c), de régénération du bain d'électrolyse par introduction d'oxydes et/ou d'hydroxydes d'éléments I et III.

30

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée ci-après de modes de réalisation donnés à titre d'exemples non limitatifs, ainsi qu'à l'examen des dessins qui l'accompagnent et sur lesquels :

- la figure 1 représente schématiquement une couche mince obtenue par la mise en œuvre du procédé selon l'invention, et
- la figure 2 représente schématiquement un bain d'électrolyse pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention.

En se référant à la figure 1, des couches CO de diséléniure de cuivre et d'indium sont obtenues à pression et température ambiantes par électrodéposition d'une couche mince de précurseurs de composition et de morphologie adaptée, sur un substrat de verre S recouvert de molybdène MO. On entend par le terme "couche de précurseurs", une couche mince de composition globale voisine de  $\text{CuInSe}_2$  et directement obtenue après le dépôt par électrolyse, sans traitement ultérieur éventuel.

L'électrodéposition est effectuée à partir d'un bain acide B (figure 2), agité par des pales M, contenant un sel d'indium, un sel de cuivre et de l'oxyde de sélénium dissous. Les concentrations de ces éléments précurseurs sont comprises entre  $10^{-4}$  et  $10^{-2}$  M. Le pH de la solution est fixé entre 1 et 4.

30

Trois électrodes An, Ca et REF, dont :

- une électrode de molybdène Ca (pour cathode) sur laquelle se forme la couche mince par électrodéposition,
- et une électrode de référence au sulfate mercurieux REF, sont immergées dans le bain B.

5

La différence de potentiel électrique appliquée à l'électrode de molybdène est comprise entre -0,8 et -1,2 V par rapport à l'électrode de référence REF.

- 10 Des couches d'épaisseur comprise entre 1 et 4 microns sont obtenues, avec des densités de courant comprises entre 0,5 et 10 mA/cm<sup>2</sup>.

- 15 Dans des conditions définies de composition, d'agitation et de différence de potentiel, il est possible d'obtenir des couches denses, adhérentes, de morphologie homogène et dont la composition est proche de la composition stœchiométrique : Cu (25%), In (25±8%) et Se (50%), avec une composition légèrement plus riche en indium, comme le
- 20 montre le tableau I ci-après. On peut ainsi réaliser des dépôts sur des surfaces de 10x10 cm<sup>2</sup>.

On donne ci-après un exemple de réalisation de l'invention.

25

Un dépôt typique est réalisé à partir d'un bain dont la formulation initiale est la suivante :

$[\text{CuSO}_4] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M},$

$[\text{In}_2(\text{SO}_4)_3] = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ M},$

30  $[\text{H}_2\text{SeO}_3] = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ M},$

$[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1 \text{ M},$

où la notation "M" correspond à l'unité "mole par litre", pour un pH de 2,2.

5 Les précurseurs sont déposés par une réaction cathodique à potentiel imposé, à -1 V par rapport à l'électrode REF. La densité de courant est de -1 mA/cm<sup>2</sup>.

10 Après chaque électrolyse, la recharge du bain en éléments Cu, In et Se est effectuée sur la base du nombre de coulombs indiqué par une cellule de détection (non représentée) qui compte ainsi le nombre d'ions ayant interagi dans la solution du bain. Cette recharge permet de garder constante la concentration des éléments au cours des électrodépôts successifs. Le pH peut également être  
15 réajusté par ajout de soude (telle que NaOH, pour une concentration telle que 1M) mais cette mesure n'est pas systématiquement nécessaire ici, comme on le verra plus loin.

20 Dans ces conditions, on constate habituellement qu'après une indication de 500±100 Coulombs dans une solution d'un litre (correspondant à l'électrodépôt de 4 à 5 couches minces de 25 cm<sup>2</sup> ayant une épaisseur de 2 μm), un décollement partiel ou total des couches de CuInSe<sub>2</sub>  
25 apparaît systématiquement.

Selon l'invention, ce décollement disparaît par régénération du bain en sélénium, avant même de régénérer les éléments Cu et In.

Il convient ici de distinguer le sélénium actif de degré d'oxydation IV, noté habituellement  $\text{Se(IV)}$ , du sélénium inactif, de degré d'oxydation 0, que l'on observe généralement sous la forme de colloïdes dans le bain d'électrolyse et noté habituellement  $\text{Se(0)}$ .

On indique que le sélénium actif  $\text{Se(IV)}$  est seul susceptible d'être réduit à l'électrode Ca sous la forme ionique  $\text{Se}^{2-}$  et de se combiner, sous cette forme, aux éléments Cu et In pour former les couches minces de  $\text{CuInSe}_2$ .

On indique aussi qu'il existe deux réactions compétitives pendant l'électrolyse : le sélénium introduit dans le bain peut se transformer à l'électrode :

- soit en  $\text{Se}^{2-}$  favorable à la formation des couches minces comme indiqué ci-avant,
- soit en  $\text{Se(0)}$  sous forme de colloïdes, ce qui est défavorable à la formation des couches minces, notamment parce que les colloïdes posent des problèmes à l'interface entre le substrat (ou la couche MO de molybdène ici) et la couche mince de Cu-In-Se en formation.

Avantageusement, on effectue une régénération en excès de  $\text{Se(IV)}$  dans le bain. A cet effet, on ajoute de l'oxyde de sélénium dissous dans le bain d'électrolyse pour retarder le vieillissement du bain. En pratique, pour une couche mince formée et 115 Coulombs passés dans la solution, il faut théoriquement ajouter  $1,8 \cdot 10^{-4}$  M de  $[\text{H}_2\text{SeO}_3]$  à la solution pour retrouver une concentration initiale en sélénium de  $1,7 \cdot 10^{-3}$  M. Un ajout du double de cette

quantité (soit  $3,6 \cdot 10^{-4}$  M et donc un excès de  $1,8 \cdot 10^{-4}$  M de  $[\text{H}_2\text{SeO}_3]$ ), au cinquième dépôt, permet d'obtenir à nouveau des couches adhérentes. Ces couches minces ont la composition (tableau I) et la morphologie souhaitée. Une  
5 surrégénération de  $3,6 \cdot 10^{-4}$  M permet ainsi d'obtenir un cycle de 4 à 5 couches d'adhérence satisfaisante avant d'observer de nouveaux problèmes de décollement. Après chaque cycle de décollement, le renouvellement de cette opération permet d'obtenir des couches adhérentes.

10

En variante ou en complément de cette opération, on utilise un oxydant permettant de ré-oxyder le sélénium sous la forme  $\text{Se}(0)$ , pour obtenir du sélénium sous la forme  $\text{Se}(\text{IV})$ . A cet effet, on utilise préférentiellement  
15 de l'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$ , en mettant en large excès  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans la solution (concentration de l'ordre de  $10^{-2}$  M, préférentiellement voisine de  $4 \cdot 10^{-2}$  M). Les couches redeviennent adhérentes pour 4 à 5 dépôts successifs de couches minces, puis se décolle à nouveau. Le  
20 renouvellement de cette opération permet aussi d'obtenir à nouveau des couches adhérentes. Avantageusement, on a observé que l'ajout d'eau oxygénée permet en outre d'obtenir des couches minces de morphologie relativement plus lisse.

25

On remarque ainsi une grande similitude des effets que procurent une surrégénération en  $\text{Se}(\text{IV})$  et l'ajout de  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans la solution. On indique en outre que d'autres types d'oxydant que l'eau oxygénée, notamment de l'ozone  $\text{O}_3$ ,  
30 peuvent être utilisés pour augmenter la durée de vie des bains.

La composition (tableau I) et la morphologie des couches est sensiblement la même, que l'on ait rajouté de l'eau oxygénée dans le bain ou que l'on ait effectué une régénération de sélénium (IV).

Tableau I : Analyse comparative de la composition des couches minces de  $\text{CuInSe}_2$  électrodéposées en fonction d'une surrégénération en excès de sélénium  $\text{Se(IV)}$  et d'un ajout d'eau oxygénée.

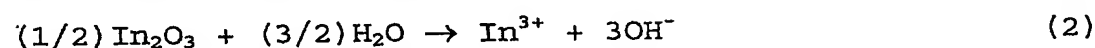
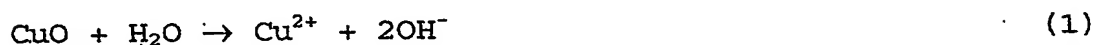
	Cu (%)	In (%)	Se (%)
Premier dépôt	21,4	27,5	51
Ajout d' $\text{H}_2\text{O}_2$	22,9	25	52
Régénération en excès de $\text{Se(IV)}$	21,4	28,8	49,7

L'ajout d'eau oxygénée ou la régénération en excès en  $\text{Se(IV)}$  permettent d'accroître considérablement le nombre de couches pouvant être déposées avec un bain. Un tel recyclage du bain permet de consommer intégralement, par électrolyse, les éléments introduits, et plus particulièrement l'indium, ce qui permet de réduire de façon particulièrement avantageuse les coûts de fabrication des précurseurs, notamment par rapport aux méthodes d'évaporation ou de *sputtering*.

On indique que, selon aspect avantageux de la régénération du bain au sens de l'invention, on ajoute en outre des oxydes ou des hydroxydes de cuivre et/ou d'indium pour

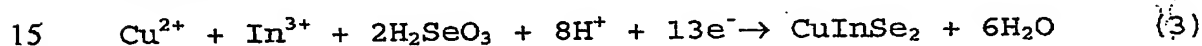
régénérer le bain d'électrolyse de  $\text{CuInSe}_2$  en cuivre et/ou en indium.

Par exemple, en ajoutant dans le bain les oxydes de cuivre  
5  $\text{CuO}$  et d'indium  $\text{In}_2\text{O}_3$ , on forme les réactions (1) et (2) suivantes :

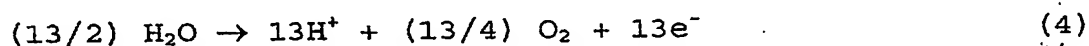


10 En revanche, s'il était ajouté les composés  $\text{CuSO}_4$  et  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ , le bain serait pollué en ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$ .

En outre, la réaction de formation du  $\text{CuInSe}_2$  à la cathode s'écrit :



où  $\text{e}^-$  correspond à la notation d'un électron, tandis qu'à l'anode, on a la réaction suivante :



pour respecter l'équilibre des charges.

20

On constate alors, selon un autre avantage que procure l'ajout d'oxydes de Cu et In, que l'écart de cinq ions  $\text{H}^+$  excédentaires d'après les équations (3) et (4) est compensé par les cinq ions  $\text{OH}^-$  introduits par les  
25 réactions (1) et (2). On comprendra ainsi que l'ajout d'oxydes de Cu et In permet en outre de stabiliser le pH de la solution et de se passer de l'ajout de soude comme indiqué ci-avant.



On indique en outre que l'ajout d'hydroxydes  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  et  $\text{In}(\text{OH})_3$  produit les mêmes effets, les réactions (1) et (2) devenant simplement :



On assure ainsi une durabilité et une stabilité des bains d'électrodéposition de composés I-III-VI<sub>y</sub> tels que Cu-In-Se<sub>y</sub> (avec y voisin de 2) par ajout d'agents qui n'affectent pas la qualité des couches. La couche de  
10 précurseurs électrodéposés contient les éléments en composition proche de la stœchiométrie I-III-VI<sub>2</sub>. Les compositions et la morphologie sont contrôlées lors de l'électrolyse. Ces agents (excès de Se(IV) ou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) peuvent aisément être utilisés pour tout type de bain  
15 d'électrolyse permettant l'électrodéposition de systèmes I-III-VI tels que Cu-In-Ga-Al-Se-S.

Les rendements de conversion obtenus (9% sans couche superficielle d'anti-reflet) attestent de la qualité des  
20 dépôts obtenus par le procédé selon l'invention.

Bien entendu, la présente invention ne se limite pas à la forme de réalisation décrite ci-avant à titre d'exemple ; elle s'étend à d'autres variantes.

25

Ainsi, on comprendra que les éléments I et III initialement introduits dans la solution sous la forme  $\text{CuSO}_4$  et  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$  peuvent avantageusement être introduits plutôt sous la forme d'oxydes ou d'hydroxydes de cuivre et  
30 d'indium pour limiter la pollution du bain.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un composé I-III-VI<sub>y</sub> en couches minces par électrochimie, où y est voisin de 2 et  
5 VI est un élément comprenant du sélénium, du type comprenant les étapes suivantes :
- a) prévoir un bain d'électrolyse comprenant du sélénium actif, de degré d'oxydation IV, ainsi qu'au moins deux électrodes, et  
10 b) appliquer une différence de potentiel entre les deux électrodes pour favoriser sensiblement une migration du sélénium actif vers l'une des électrodes et amorcer ainsi la formation d'au moins une couche mince de I-III-VI<sub>y</sub>, caractérisé en ce qu'il comporte en outre une étape  
15 c) de régénération du sélénium sous forme active dans ledit bain, pour augmenter une durée de vie dudit bain d'électrolyse.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce  
20 que, à l'étape c), on introduit dans le bain un oxydant du sélénium (Se(0)), pour régénérer du sélénium sous forme active (Se(IV)).
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce  
25 que, le bain comprenant du sélénium (Se(0)) sous forme de colloïdes à l'étape b), ledit oxydant est agencé pour régénérer le sélénium (Se(0)) sous forme de colloïdes, en sélénium (Se(IV)) sous forme active.

4. Procédé selon l'une des revendications 2 et 3, caractérisé en ce que ledit oxydant est de l'eau oxygénée ( $H_2O_2$ ).

5 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la concentration en eau oxygénée ajoutée dans le bain est d'un ordre de grandeur correspondant sensiblement à au moins cinq fois la concentration initiale en sélénium dans le bain.

10

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que, à l'étape c), on rajoute du sélénium dans le bain pour former un excès de sélénium actif dans le bain.

15

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que, pour sensiblement un dixième de la concentration de sélénium à l'étape a) consommée par fabrication d'au moins une couche mince à l'étape b), on ajoute dans le bain, à 20 l'étape c), sensiblement le double de la concentration consommée.

25

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que, à l'issue de l'étape c), on forme au moins une nouvelle couche mince de I-III-VI<sub>y</sub>.

30

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que, pour la fabrication de couches minces de  $CuInSe_y$ , le bain comprend à l'étape a), pour une unité de concentration de cuivre dans le bain, environ 1,7 unités de concentration de sélénium actif.

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte une étape ultérieure à l'étape c), de régénération du bain d'électrolyse par  
5 introduction d'oxydes et/ou d'hydroxydes d'éléments I ( $\text{CuO}$ ;  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) et III ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ;  $\text{In}(\text{OH})_3$ ).

1/1

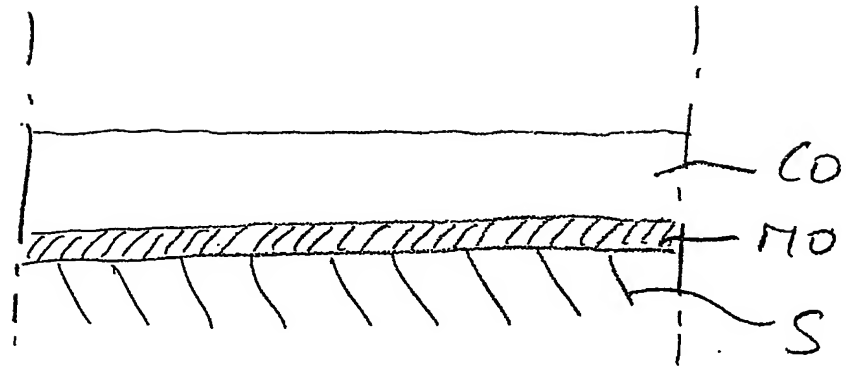


FIG. 1

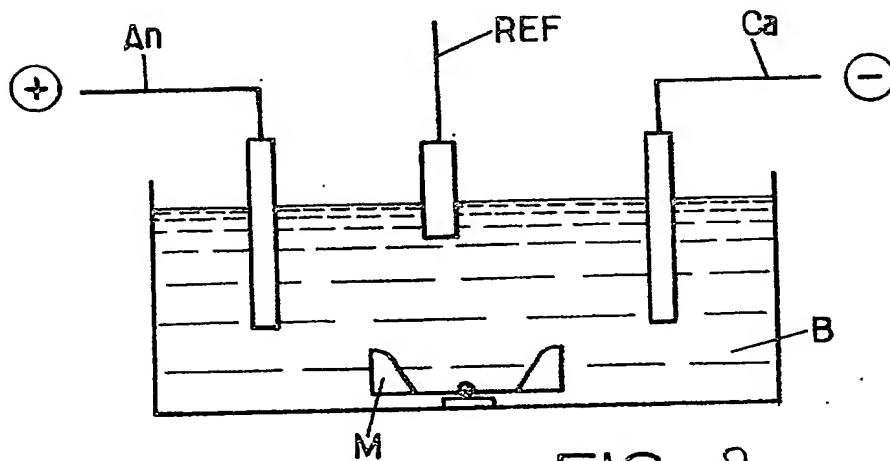


FIG. 2

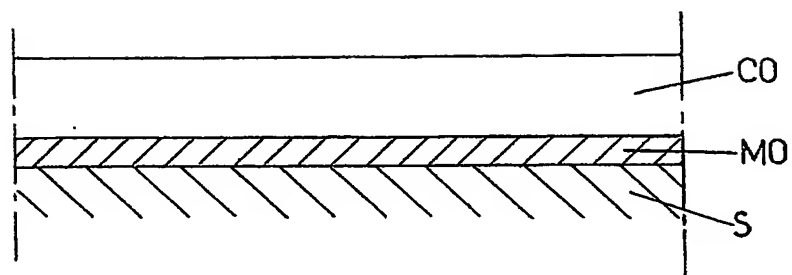


FIG.1.

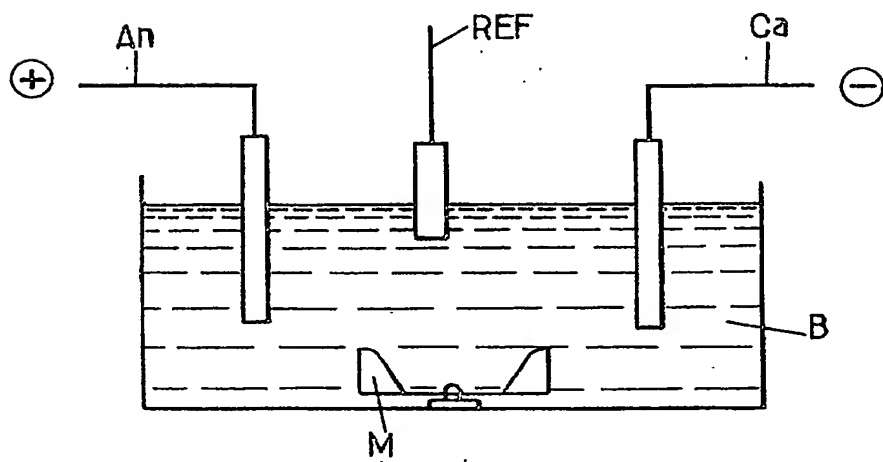


FIG.2.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

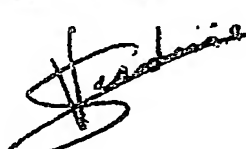
**BREVET D'INVENTION**  
**CERTIFICAT D'UTILITÉ**  
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

  
N° 11 235 02

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 1. / 2..  
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

CS 113 W / 262893

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		AH/EMA-BFF020290	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		02 16 712	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)			
PROCÉDE DE REGENERATION D'UN BAIN D'ELECTROLYSE POUR LA FABRICATION D'UN COMPOSE I-III-VI2 EN COUCHES MINCES.			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>			
ELECTRICITE DE FRANCE, SERVICE NATIONAL CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
<b>Nom</b>		TAUNIER	
<b>Prénoms</b>		Stéphane	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	2, RUE CROZATIER	
	<b>Code postal et ville</b>	75012	PARIS / FRANCE
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>Nom</b>		GUIMARD	
<b>Prénoms</b>		Denis	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	80a, RUE BOBILLOT	
	<b>Code postal et ville</b>	75013	PARIS / FRANCE
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>Nom</b>		LINCOT	
<b>Prénoms</b>		Daniel	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	46, RUE DES SOURCES	
	<b>Code postal et ville</b>	92160	ANTHONY / FRANCE
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Le 26 DECEMBRE 2002 S. VERDURE (CPI n°97-0901)			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

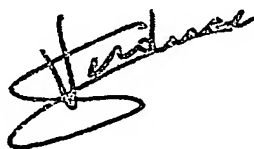
DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 2. / 2..  
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 W / 260559

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		AH/EMA-BFF020290	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		0216712	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)			
PROCÉDE DE REGENERATION D'UN BAIN D'ELECTROLYSE POUR LA FABRICATION D'UN COMPOSE I-III-VI2 EN COUCHES MINCES.			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>			
ELECTRICITE DE FRANCE, SERVICE NATIONAL CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
<b>Nom</b>		GUILLEMOLES	
<b>Prénoms</b>		Jean-François	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	80a, RUE BOBILLOT	
	<b>Code postal et ville</b>	75013	PARIS / FRANCE
<b>Société d'appartenance</b> (facultatif)			
<b>Nom</b>		GRAND	
<b>Prénoms</b>		Pierre-Philippe	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	9, RUE NOCARD	
	<b>Code postal et ville</b>	94220	CHARENTON LE PONT / FRANCE
<b>Société d'appartenance</b> (facultatif)			
<b>Nom</b>			
<b>Prénoms</b>			
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>		
	<b>Code postal et ville</b>		
<b>Société d'appartenance</b> (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Le 26 DECEMBRE 2002 S. VERDURE (CPI n°97-0901)			



PCT Application  
**PCT/FR2003/003608**

